

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 2 月 7 日 (07.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 02/11213 A1**

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: **H01L 31/042**, H01M 14/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06404

(22) 国際出願日: 2001 年 7 月 25 日 (25.07.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2000-226864 2000 年 7 月 27 日 (27.07.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒102-8172 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo (JP).

Masaaki) [JP/JP]; 〒115-0042 東京都北区志茂3-43-19 日本化薬株式会社 色材研究所内 Tokyo (JP). 紫垣晃一郎 (SHIGAKI, Koichiro) [JP/JP]. 井上照久 (INOUE, Teruhisa) [JP/JP]; 〒115-0042 東京都北区志茂3-26-8 日本化薬株式会社 機能材研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 佐伯憲生 (SAEKI, Norio); 〒103-0027 東京都中央区日本橋三丁目15番2号 高愛ビル9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池田征明 (IKEDA,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: DYE-SENSITIZED PHOTOELECTRIC TRANSDUCER

(54) 発明の名称: 色素増感光電変換素子

(57) Abstract: A semiconductor device sensitized with an organic dye and a solar cell comprising it, more specifically, a photoelectric transducer composed of fine semiconductor particles sensitized with a dye having an acrylic acid site and a solar cell comprising it. Inexpensive photoelectric transducer and solar cell having high conversion efficiency can be produced.

(57) 要約:

本発明は有機色素増感半導体素子及びそれを用いた太陽電池に関するもので、より具体的にはアクリル酸部位を有する色素により増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子及びそれを用いた太陽電池に関するものである。本発明によれば安価で変換効率の良い光電気変換素子および太陽電池を得ることができる。



WO 02/11213 A1

## 明 細 書

## 色 素 増 感 光 電 変 換 素 子

## 技術分野

本発明は有機色素で増感された半導体微粒子を使用した光電変換素子および太陽電池に関し、詳しくはアクリル酸部位を有する色素によって増感された酸化物半導体微粒子を用いることを特徴とする光電変換素子及びそれを利用した太陽電池に関する。

## 背景技術

石油、石炭等の化石燃料に代わるエネルギー資源として太陽光を利用する太陽電池が注目されている。現在、結晶またはアモルファスのシリコンを用いたシリコン太陽電池、あるいはガリウム、ヒ素等を用いた化合物半導体太陽電池等について盛んに高効率化など、開発検討がなされている。しかしそれらは製造に要するエネルギー及びコストが高いため、汎用的に使用するのが困難であるという問題点がある。また色素で増感した半導体微粒子を用いた光電変換素子、あるいはこれを用いた太陽電池も知られ、これを作成する材料、製造技術が開示されている(B.O'Regan and M.Gratzel Nature, 353, 737 (1991), M.K.Nazeeruddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Humphry-Baker, E.Muller, P.Liska, N.Vlachopoulos, M.Gratzel, J.Am.Chem.Soc., 115, 6382 (1993) e.t.c.)。この光電変換素子は酸化チタン等の比較的安価な酸化物半導体を用いて製造され、従来のシリコン等を用いた太陽電池に比べコストの安い光電変換素子が得られる可能性があり注目を集めている。しかし変換効率の高い素子を得るために増感色素としてルテニウム系の錯体を使用されており、色素自体のコストが高く、またその供給にも問題が残っている。また増感色素として有機色素を用いる試みも既に行われているが、変換効率が低いなどまだ実用化には至らない現状にある。

有機色素増感半導体を用いた光電変換素子において、安価な有機色素を用い、変換効率の高い実用性の高い光電変換素子の開発が求められている。

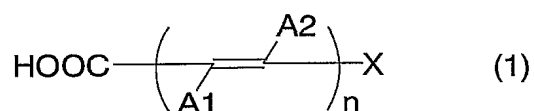
## 発明の開示

本発明者等は上記の課題を解決するために鋭意努力した結果、アクリル酸部位を有する色素を用いて半導体微粒子を増感し、光電変換素子を作成することにより変換効率の高い光電変換素子が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は

(1) アクリル酸部位を有する色素によって増感された酸化物半導体微粒子を用いることを特徴とする光電変換素子、

(2) アクリル酸部位を有する下記式(1)で表される色素によって増感された酸化物半導体微粒子を用いることを特徴とする光電変換素子、



(式中、A1およびA2はそれぞれ独立にカルボキシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、置換されていてもよい環式炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシル基、水素原子、ハロゲン原子又は置換されていてもよいアルキル基をあらわす。Xは置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基、置換基を有してもよい複素環残基、置換基を有してもよい有機金属錯体残基または置換基を有してもよいアミノ基をあらわす。また、nが2以上で、A1およびA2が複数存在する場合、それぞれのA1およびそれぞれのA2は互いに独立に同じ又は異なってもよい前記の基を示す。また、A1若しくは複数存在する場合にはそれぞれのA1、A2若しくは複数存在する場合にはそれぞれのA2及びXの中の2者は結合して置換基を有してもよい環を形成してもよい。)

(3) 式(1)において、nが1～3である上記(2)の光電変換素子、

(4) 式(1)において、A1及びA2のうち少なくとも1つ又はA1及びA2がそれぞれ複数存在する時は、それらのうち少なくとも1つがシアノ基またはカルボキシル基であることを特徴とする上記(2)項に記載の光電変換素子、

(5) 式(1)において、アクリル部位のカルボキシル基と同じ炭素原子に結合するA1がシアノ基またはカルボキシル基であることを特徴とする上記(4)項に記載の光電変換素子、

(6) 式(1)のXにおける芳香族炭化水素残基が、置換アミノ基を有する芳香族炭化水素残基である上記(2)項～(5)項のいずれか一項に記載の光電変換素子、

(7) 複素環残基が、異項原子を1～3個含む5～6員環である、置換基を有してもよい複素環残基又は異項原子を1～3個含む5～6員環である複素環を含む炭素数8～15の縮合環からなる複素環残基である上記(2)項～(5)項のいずれか一項に記載の光電変換素子、

(8) 式(1)のXにおける芳香族炭化水素残基が炭素数6～16の芳香環を有する芳香族炭化水素残基である上記(6)項に記載の光電変換素子、

(9) 式(1)のXにおける芳香族炭化水素残基が、モノ又はジ(C1～C4)アルキル置換アミノ基を有するフェニル基(該フェニル基は更にハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基及び炭素数1～4のアルコキシ基からなる群から選ばれる1～2個の置換基で置換されていてもよい)である上記(8)項に記載の光電変換素子、

(10) アクリル酸部位を有する色素を少なくとも1つ含み、かつ2種以上の増感色素の併用により増感された酸化物半導体微粒子を用いることを特徴とする上記(1)乃至(9)項のいずれか一項に記載された光電変換素子、

(11) 3種以上の増感色素の併用により増感された酸化物半導体微粒子を用いることを特徴とする上記(10)項に記載された光電変換素子、

(12) 酸化物半導体微粒子が二酸化チタンを必須成分として含有する上記(1)項乃至(11)項のいずれか一項に記載の光電変換素子、

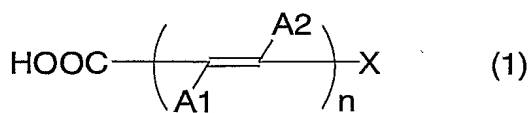
(13) 酸化物半導体微粒子に包摂化合物の存在下、色素を担持させた上記(1)項乃至上記(12)項のいずれか一項に記載の光電変換素子、

(14) 上記(1)項乃至(13)項記載のいずれか1項に記載の光電変換素子を用いることを特徴とする太陽電池、  
に関する。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳細に説明する。本発明の光電変換素子はアクリル酸部位を有する色素によって増感された酸化物半導体を用いる。本発明に用いられるアクリル酸部位を有する色素はアクリル酸部位を有する色素であれば特に限定されないが、好ましいものとしては下記一般式（１）で表される色素を上げることができる。

一般式（１）



（式中 A 1、A 2、X 及び n はいずれも前記と同じ意味を示す。）

本発明において一般式（１）で表される色素といった場合、特に断らない限り、上記一般式（１）で示されるフリーの酸及びその塩のいずれをも含む意味で使用するものとする。

一般式（１）で示される化合物の塩としては、例えば上記式のカルボン酸の部分が金属塩、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ金属又はアルカリ土類金属などとの塩、又は有機塩基、例えばテトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの４級アンモニウム塩のような塩を挙げることができる。

また、A 1 及び A 2 はそれぞれ独立にカルボキシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、置換されていてもよい環式炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシル基、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基をあらわす。また、A 1 および A 2 が複数存在する場合、それぞれの A 1 およびそれぞれの A 2 は互いに独立に同じ又は異なってもよい前記の基を示す。

置換されていてもよい環式炭化水素残基及び置換されていてもよい複素環残基における置換基としては、特に制限はないが、アルキル基、アリール基、シアノ基、イソシアノ基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ニトロ基、ニトロシ

ル基、アシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、リン酸基、リン酸エステル基、置換若しくは非置換メルカプト基、置換若しくは非置換アミノ基、置換若しくは非置換アミド基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基等が挙げられる。

アルキル基としては置換基を有してもよい飽和及び不飽和の直鎖、分岐及び環状のアルキル基が挙げられ、炭素数は1から36が好ましく、さらに好ましくは置換基を有してもよい飽和の直鎖アルキル基で、炭素数は1から20であるものが挙げられる。環状のものとしては例えば炭素数3乃至8のシクロアルキルなどが挙げられる。これらのアルキル基は上記の置換基（アルキル基を除く）でさらに置換されていてもよい。

アリール (aryl) 基としては、後記環式炭化水素残基の項で挙げる芳香環から水素原子をとった基等が挙げられる。アリール基は更に上記の基などで置換されていてもよい。

アシル基としては例えば炭素数1乃至10のアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数1乃至4のアルキルカルボニル基、具体的にはアセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素等の原子が挙げられる。

リン酸エステル基としてはリン酸 (C1-C4) アルキルエステル基などが挙げられる。

置換若しくは非置換メルカプト基としてはメルカプト基、アルキルメルカプト基などが挙げられる。

置換若しくは非置換アミノ基としてはアミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジ芳香族アミノ基などが挙げられ、モノ又はジメチルアミノ基、モノ又はジエチルアミノ基、モノ又はジプロピルアミノ基、モノフェニルアミノ基又はベンジルアミノ基等が挙げられる。

置換若しくは非置換アミド基としてはアミド基、アルキルアミド基、芳香族アミド基等が挙げられる。

アルコキシル基としては、例えば炭素数1乃至10のアルコキシル基などが挙げられる。

アルコキシアルキル基としては例えば(C 1 - C 1 0) アルコキシ(C 1 - C 4) アルキル基などを挙げることができる。

アルコキシカルボニル基としては例えば炭素数 1 乃至 1 0 のアルコキシカルボニル基などが挙げられる。

またカルボキシル基、スルホ基およびリン酸基等の酸性基はリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどの金属塩やテトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの 4 級アンモニウム塩のような塩を形成していても良い。

環式炭化水素残基は環式炭化水素から水素原子を 1 つを除いた基を意味する。環式炭化水素としては例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、インデン、アズレン、フルオレン、シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキセン、シクロペンテン、シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン等が挙げられ、環式炭化水素残基としてはこれらの環式炭化水素から水素原子を 1 つを除いた基が挙げらる。

複素環残基は複素環化合物から水素原子を 1 つを除いた基を意味し、後記 X の複素環残基の項で挙げるもの等が例示されるが、A 1 又は A 2 における複素環残基として好ましいものとしては例えばピリジン、ピラジン、ピペリジン、モルホリン、インドリン、チオフェン、フラン、オキサゾール、チアゾール、インドール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、ピラジン、キノリン等の複素環化合物から水素原子を 1 つを除いた基が挙げら、これらは前記するように置換基を有してもよい。

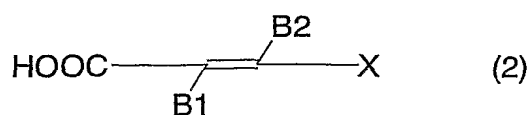
また A 1 と A 2 は両者が結合して、環を形成していてもよい。特に後記する n が 2 以上で、A 1 と A 2 がそれぞれ複数存在する場合には、任意の 2 者が結合して、環を形成していてもよい。環を形成している場合、どの A 1 及びどの A 2 と結合するかは特に限定されないが、通常は隣接する A 1 と A 2 若しくは隣接する 2 つの A 1 同士若しくは隣接する 2 つの A 2 同士で環を形成する。該環は置換基を有していてもよい。置換基を有する場合の置換基としては前記置換されていてもよい環式炭化水素残基の項で述べた置換基を挙げることができる。A 1 と A 2 若しくは複数存在する A 1 と複数存在する A 2 の任意の 2 者が結合して形成する

環としては不飽和炭化水素環または複素環が挙げられる。不飽和炭化水素環としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスレン環、ピレン環、インデン環、アズレン環、フルオレン環、シクロブテン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘキサジエン環、シクロペンタジエン環等が挙げられ、複素環としてはピリジン環、ピラジン環、インドリン環、チオフェン環、フラン環、ピラン環、オキサゾール環、チアゾール環、インドール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ピラジン環、キノリン環、カルバゾール環、ベンゾピラン環等が挙げられる。またこれらのうちの好ましい物はシクロブテン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、ピラン環などが挙げられる。また、A 1 又は A 2 がカルボニル基又はチオニル基等を有する場合には、環状ケトン又は環状チオケトンなどを形成していてもよい。これらの環を形成している化合物としては例えば後記する化合物番号 1 1 0 乃至 1 1 8、1 2 7 及び 1 3 1 等に例示した化合物が挙げられる。

A 1 と A 2 の好ましいものとしてはそれぞれ独立にカルボキシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシル基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基が挙げられる。さらに好ましくはカルボキシル基、シアノ基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基が挙げられる。ハロゲン原子の中でも塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましい。また、式 (1) のカルボキシル基と同じ炭素原子に結合する A 1 の場合、カルボキシル基又はシアノ基が特に好ましい。

n は 1 ～ 6 の整数である。

n が 1 の場合、下記式 (2)



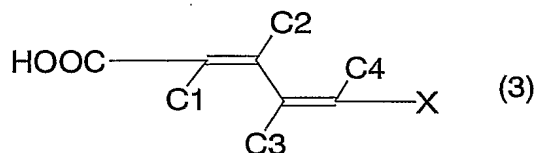
(式中、B 1 および B 2 はそれぞれ独立にカルボキシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、置換されていてもよい環式炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシル基、水素原子、ハロゲン原子又は置換されていてもよいアルキル基をあらわす。また B 1 と B 2 または X の一部分のうち複数部分を用いて置換基を有してもよい



環を形成してもよい。Xは置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基、置換基を有してもよい複素環残基、置換基を有してもよい有機金属錯体残基または置換基を有してもよいアミノ基をあらわす。）

で表されるが、B 1 とB 2 は前出のA 1 とA 2 と同様の置換基でよく、その中の組み合わせのうち好ましいものとしてB 1 がカルボキシル基、シアノ基またはヒドロキシル基であり、B 2 がカルボキシル基、シアノ基、ハロゲン原子、アルキル基または水素原子であるものが挙げられ、さらに好ましいものとしてB 1 がカルボキシル基またはシアノ基であり、B 2 が水素原子であるものが挙げられる。

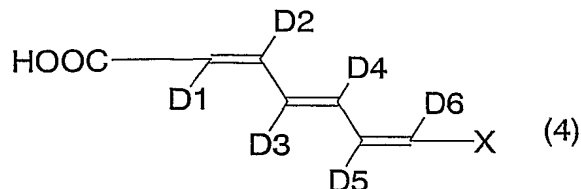
n が2 の場合、下記式 (3)



(式中、C 1、C 2、C 3 およびC 4 はそれぞれ独立にカルボキシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、置換されていてもよい環式炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシル基、水素原子、ハロゲン原子又は置換されていてもよいアルキル基をあらわす。またC 1、C 2、C 3、C 4 またはXの一部のうち複数部分を用いて置換基を有しても良い環を形成しても良い。Xは置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基、置換基を有してもよい複素環残基、置換基を有してもよい有機金属錯体残基または置換基を有してもよいアミノ基をあらわす。)

で表され、C 1、C 2、C 3 およびC 4 は前記のA 1 及びA 2 において記載したと同じ基を表し、その置換基等も前記のA 1 及びA 2 において記載したと同じである。その中の組み合わせのうち好ましいものとしてC 1 がカルボキシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基またはヒドロキシル基であり、C 2、C 3 およびC 4 が独立にカルボキシル基、シアノ基、ハロゲン原子、アルキル基または水素原子であるものが挙げられ、さらに好ましいものとしてC 1 がカルボキシル基またはシアノ基であり、C 2、C 3 およびC 4 が水素原子であるものが挙げられる。

n が 3 の場合、下記式 (4)



(式中、D 1、D 2、D 3、D 4、D 5 および D 6 はそれぞれ独立にカルボキシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、置換されていてもよい環式炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシル基、水素原子、ハロゲン原子又は置換されていてもよいアルキル基をあらわす。D 1、D 2、D 3、D 4、D 5、D 6 または X の一部分のうち複数部分を用いて置換基を有してもよい環を形成してもよい。X は置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基、置換基を有してもよい複素環残基、置換基を有してもよい有機金属錯体残基または置換基を有してもよいアミノ基をあらわす。)

で表され、D 1、D 2、D 3、D 4、D 5 および D 6 は前記の A 1 及び A 2 において記載したと同じ基を表し、その置換基等も前記の A 1 及び A 2 において記載したと同じである。その中の組み合わせのうち好ましいものとして D 1 がカルボキシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基またはヒドロキシル基であり、D 2、D 3、D 4、D 5 および D 6 が独立にカルボキシル基、シアノ基、ハロゲン原子、アルキル基または水素原子であるものが挙げられ、さらに好ましいものとして D 1 がカルボキシル基またはシアノ基であり、D 2、D 3、D 4、D 5 および D 6 が水素原子であるものが挙げられる。

X は置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基、置換基を有してもよい複素環残基、置換基を有してもよい有機金属錯体残基または置換基を有してもよいアミノ基をあらわす。

芳香族炭化水素残基は芳香族炭化水素から水素原子 1 つを除いた基を意味し、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、インデン、アズレン、フルオレン等の芳香族炭化水素から水素原子 1 つを除いた基が挙げられ、これらは前記したようにいずれも置換基を有してもよい。通常炭素数 6

～16の芳香環（芳香環及び芳香環を含む縮合環等）を有する芳香族炭化水素残基である。

置換基を有してもよい複素環残基としては、置換基を有してもよい複素環化合物から水素原子を1つ除いた基が挙げられ、複素環化合物としては例えばピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピラゾール、ピラゾリジン、チアゾリジン、オキサゾリジン、ピラン、クロメン、ピロール、ベンゾイミダゾール、イミダゾリン、イミダゾリジン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、トリアジン、ジアゾール、モルホリン、インドリン、チオフエン、フラン、オキサゾール、チアジン、チアゾール、インドール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、インドレニン、ベンゾインドレニン、ピラジン、キノリン、キナゾリン、カルバゾール等が挙げられ、それぞれ増環や水素化されていても良く、また置換基を有していてもよい。

また、Xが複素環等のときにその複素環が四級化されていても良く、その時に対イオンを有しても良い。具体的には特に限定はされないが、一般的なアニオンで良い。具体例としては、F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, トルエンスルホン酸等が挙げられ、Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, トルエンスルホン酸が好ましい。また対イオンではなく分子内または分子間のカルボキシル基などの酸性基により中和されていても良い。

置換基を有してもよいアミノ基としては無置換のアミノ基、ジフェニルアミノ基、モノフェニルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルアミノ基、アルキルフェニルアミノ基、アルコキシアミノ基、アシルアミノ基（例えばベンゾイルアミノ基、アセチルアミノ基等）などが挙げられる。

有機金属錯体残基としては、有機錯体化合物から水素原子1つを除いた基を挙げることができる。それらの有機錯体化合物としてはフェロセン、ルテノセン、チタノセン、ジルコノセン、フタロシアニン、ルテニウムビピリジル錯体などが挙げられる。

また、XはA1またはA2と結合して、置換基を有しても良い環を形成していてもよい。それらの環としては例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、インデン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、チオフエン環、インドレ

ニン環、ベンゾインドレニン環、ピラゾール環、ピラゾリジン環、チアゾール環、チアゾリジン環、ベンゾチアゾール環、オキサゾール環、オキサゾリジン環、ベンゾオキサゾール環、ピラン環、クロメン環、ピロール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、インドール環、フラン環、カルバゾール環、ピラン環、ベンゾピラン環、フタロシアニン環、ポルフィリン環、フェロセンなどが挙げられ、それぞれ水素化されていても良い。その具体的な例としては化合物例 90 乃至 92、112～115、118 等に示すように、X が N-メチル-N-フェニルアミノ基のときに、A2 のメルカプト基、ヒドロキシ基又はイソプロピル基と結合してそれぞれベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環又はベンゾピロリン環を形成する例、また、X が N-エチル-N-フェニルアミノ基のときに A2 とメチレンを用いた環としてキノリン環を形成する例などを挙げる事ができる。

また X における芳香族炭化水素残基、複素環残基または有機金属錯体残基が置換基を有する場合のその置換基、または上記の X、A1 または A2 の 2 者から形成された環上に置換基を有する場合のその置換基としては、先の A1 または A2 の項で述べた環式炭化水素上の置換基と同じもの、及びカルボニル基、チオカルボニル基等が挙げられる。

また環を形成する X、A1 または A2 がカルボニル基やチオカルボニル基を有する時には、X、A1 及び A2 の中の 2 者から形成される環は、置換基として O=、S= で置換された環、即ち 環式ケトン、環式チオケトンであっても良い。

X における上記の芳香族炭化水素残基、複素環残基または有機金属錯体残基等における置換基、又は X、A1 及び A2 の中の 2 者から形成される環上の置換基として好ましいものは、置換しても良いアミノ基、置換しても良いアルキル基、置換しても良いアルコキシル基、置換しても良いアセチル基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、O=、S= が挙げられる。さらに好ましくは置換しても良いアミノ基、置換しても良いアルキル基、置換しても良いアルコキシル基、O=、S= が挙げられる。ここで置換基を有しても良いアミノ基としてはモノ又はジアルキル置換アミノ基、モノアルキルモノアリアル置換アミノ基、ジアリアル置換アミノ基、モノ又はジアルキレン置換アミノ基等が挙げられるが、ジアルキル置換ア

ミノ基、ジアリール置換アミノ基が好ましい。置換してもよいアルキル基としてはアリール置換アルキル基、ハロゲン原子置換アルキル基、アルコキシ置換アルキル基等がある。置換してもよいアルコキシ基としてはアルコキシ置換アルコキシ基、ハロゲン置換アルコキシ基、アリール置換アルコキシ基などが挙げられる。

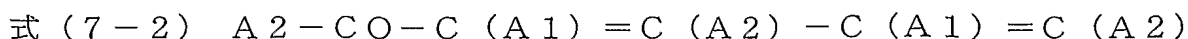
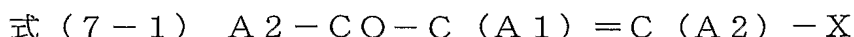
上記式(1)で示される化合物はシス体、トランス体などの構造異性体を取り得るが、特に限定されずいずれも光増感用色素として良好に使用しうるものである。

一般式(1)の化合物のうち、 $n=1$ の化合物(2)は例えば式(5)で示される酢酸誘導体と、式(6)で示されるカルボニル誘導体を必要に応じてピペリジン、ピペラジンなどの塩基性触媒の存在下、有機溶媒中、好ましくはメタノール、エタノール又はプロパノールなどのアルコール等の極性の溶媒中、還流温度で縮合することにより得られる。

また $n=2$ の化合物(3)の場合は同様に式(5)で示される酢酸誘導体と式(7-1)で示されるカルボニル誘導体などを上記のアルコールなどの溶媒中で、必要に応じて塩基性触媒の存在下、縮合することにより得られる。

さらに $n=3$ 以上の誘導体についても式(7-1)で示されるカルボニル誘導体の代わりに式(7-2)で示されるカルボニル誘導体を用いて同様に製造することが出来る。また環を形成した誘導体も同様に酢酸誘導体と環を有したカルボニル誘導体または環を有したカルボニル誘導体を縮合する方法で得ることが出来る。例えば、式(7-1)におけるA2とXが環を形成した化合物、式(7-2)において、Xに近いA1とA2又はXとA1もしくはA2のいずれかが環を形成している化合物を使用することにより得ることができる。

またはさらには酢酸誘導体で反応性が悪い場合はそのエステル誘導体やシアノ誘導体を先に得て、これを加水分解することによっても得ることが出来る。



—X

(式中A 1、A 2 及びXは前記したと同じ意味を示す)

以下に本発明で使用する化合物（色素）の具体例を列挙する。

式（1）における $n = 1$ の誘導体（前記式（2）の化合物）の化合物例を表1に示す。表1の化合物番号1乃至27は下記式（8）で表される化合物例を示し、化合物番号28～31は前記式（2）におけるXがそれぞれ4-（N-エチルカルバゾール）基、フェロセン、2-チオフェン、ルセノセン、フタロシアニンの各基である化合物例である。表中4-DMAは4-ジメチルアニリンを示す。

また、式（8）中のR 1、R 2、B 1、B 2、B 3、B 4の例は表中に示す。

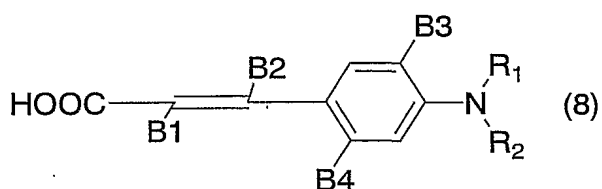


表 1

化合物	B1	B2	R1	R2	B3	B4
1	CN	H	CH3	CH3	H	H
2	CN	H	C2H5	C2H5	H	H
3	CN	H	C4H9	C4H9	H	H
4	CN	H	C8H17	C2H5	H	H
5	CN	H	C18H37	C18H37	H	H
6	CN	H	C2H4OCH3	C2H4OCH3	H	H
7	CN	H	Phenyl	Phenyl	H	H
8	CN	H	p-tolyl	p-tolyl	H	H
9	CN	H	4-DMA	4-DMA	H	H
10	CN	H	C2H4Cl	CH3	H	H
11	CN	H	Phenyl	Phenyl	H	H
12	CN	H	CH3	CH3	H	CH3
13	CN	H	CH3	CH3	H	Cl

14	CN	H	H	COCH <sub>3</sub>	H	H
15	CN	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
16	CN	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>
17	CN	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
18	CN	CN	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	H	H
19	COOH	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br	H	H
20	CONHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H
21	CN	H	H	H	H	H
22	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H
23	COOCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
24	COCH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
25	CONH <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H
26	CN	4-DMA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
27	CN	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
28	CN	H	X = 4-(N-ethylcarbazole)			
29	CN	H	X = ferrocene			
30	CN	H	X = 2-thiophene			
31	CN	CN	X = ruthenocene			
32	CN	H	X = phthalocyanine			

式(1)のn=2の誘導体(前記式(3)の化合物)の例を表2に示す。

化合物番号33乃至45は式(3)においてXが置換アニリノ基である下記式(9)で表される化合物例であり、化合物番号46乃至49は式中(3)中におけるXがそれぞれ4-(N-エチルカルバゾール)基、2-チオフェン、フェロセン、フタロシアニンの各基である化合物例である。式(9)における置換基R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>乃至C<sub>6</sub>の各基の具体例は表中に示す。また表中において4-ジメチルアニリンを4-DMA、4-ジエチルアニリンを4-DEAと略する。

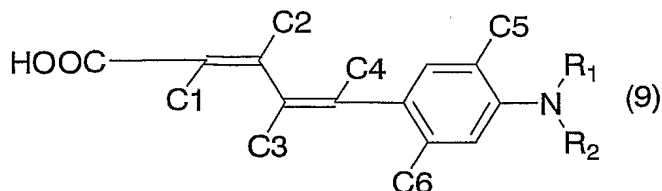
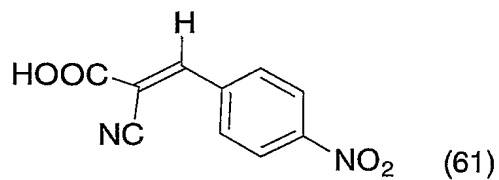
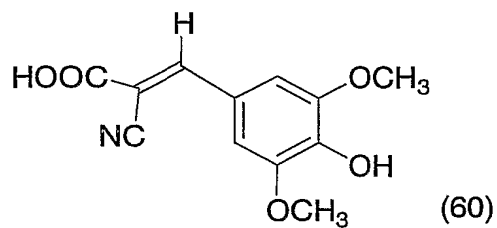
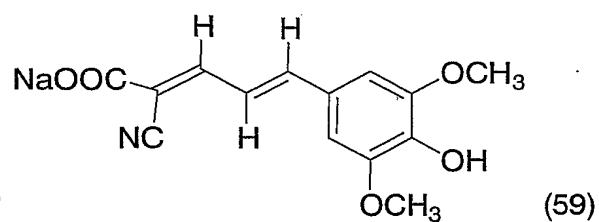
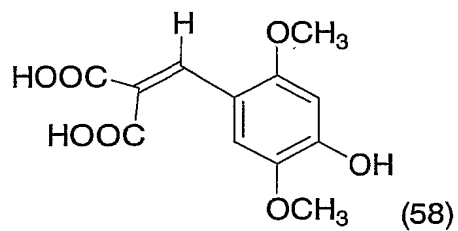
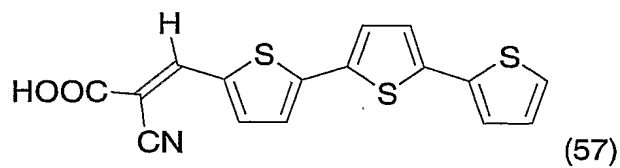
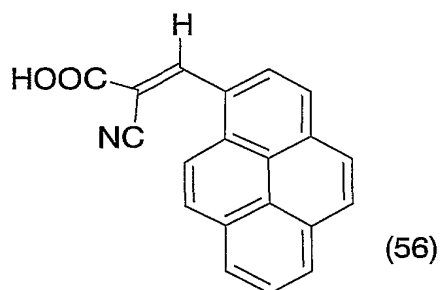
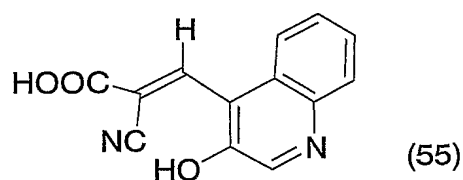
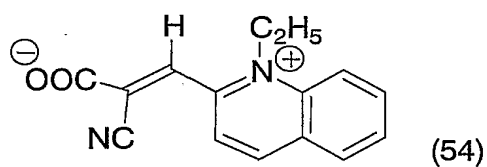
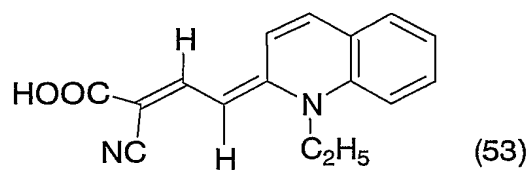
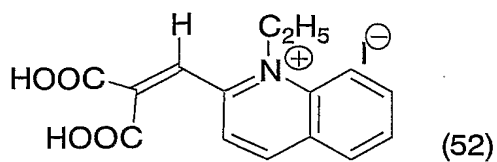
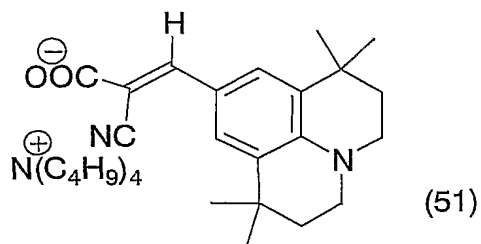
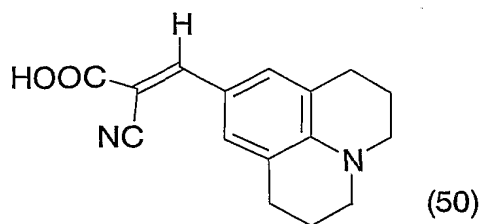


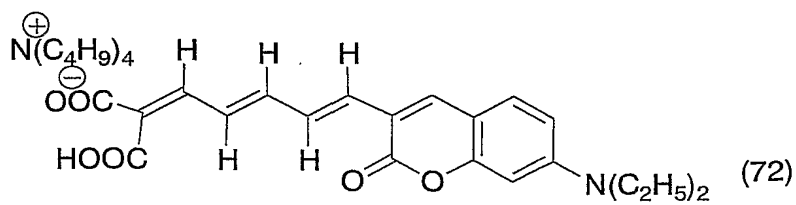
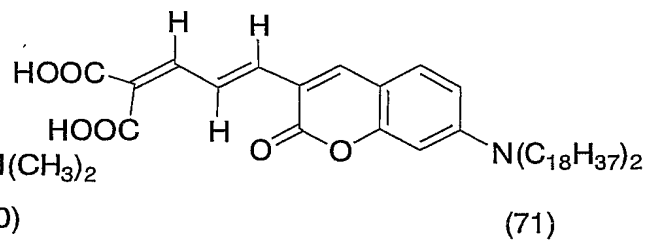
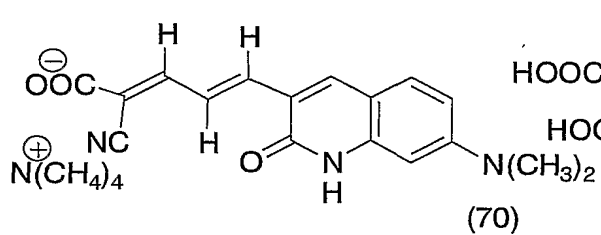
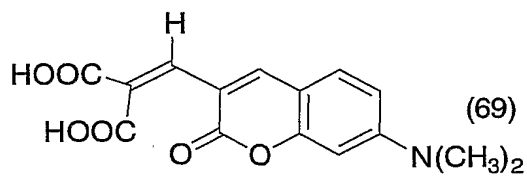
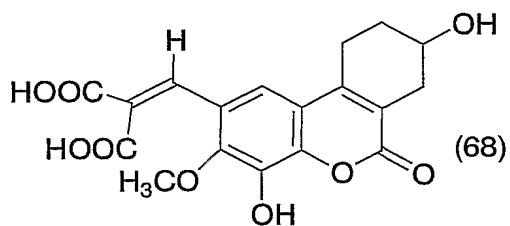
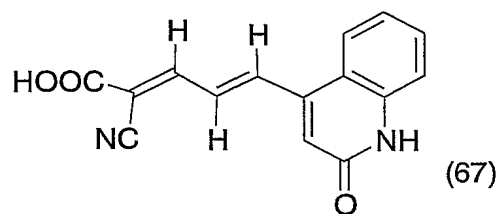
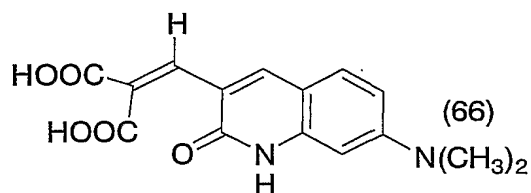
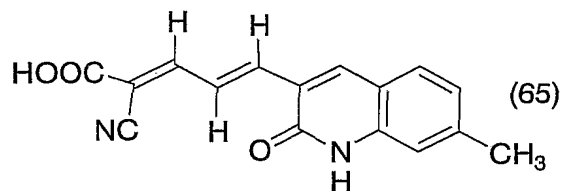
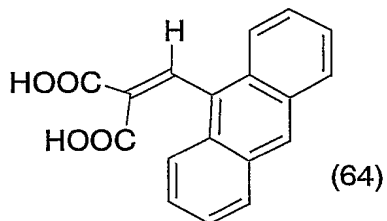
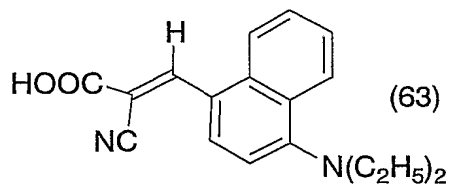
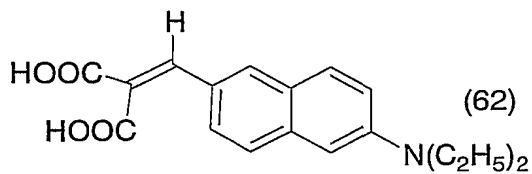
表 2

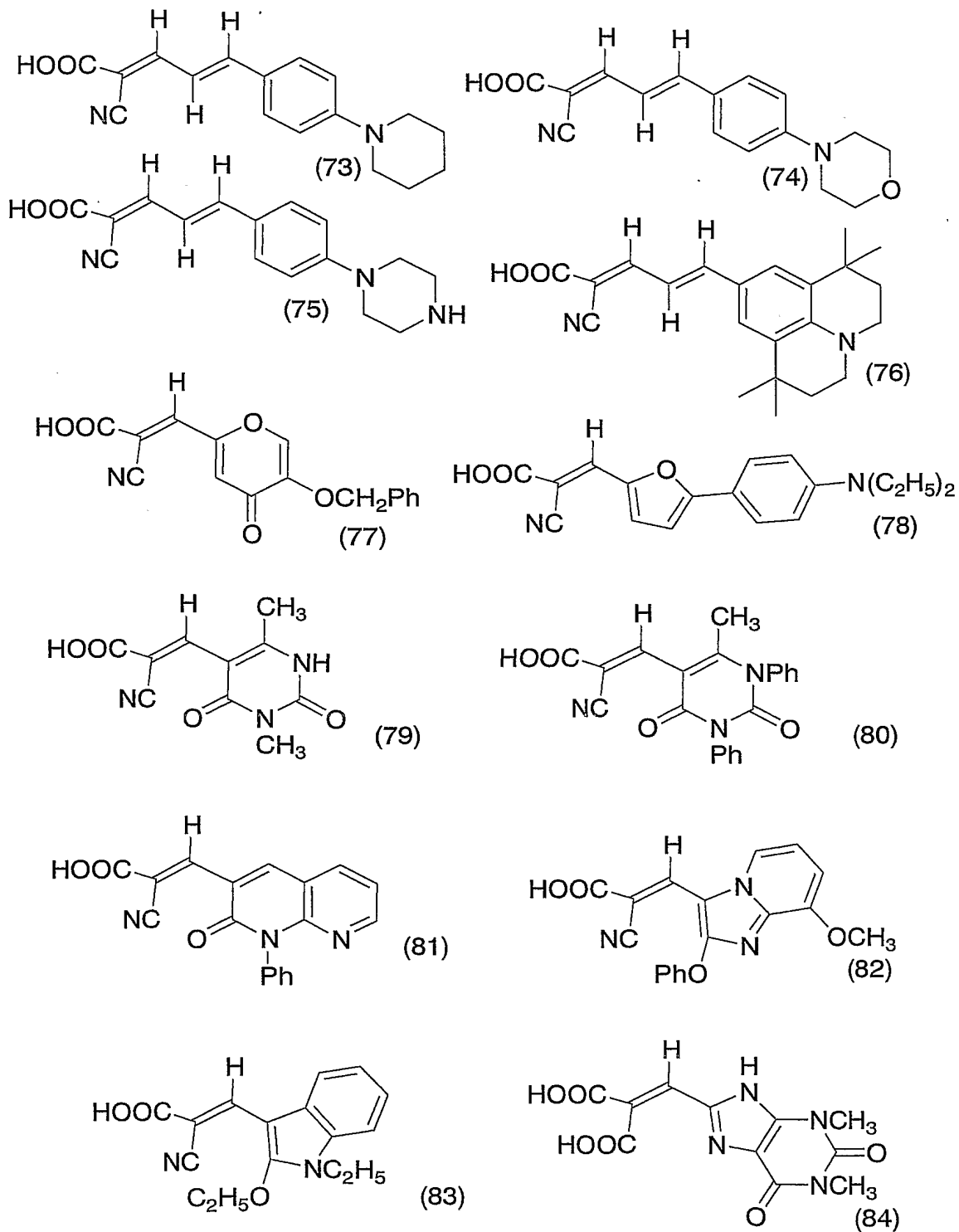
化合物	C1	C2	C3	C4	R1	R2	C5	C6
33	CN	H	H	H	CH3	CH3	H	H
34	COOH	H	H	H	CH3	CH3	H	H
35	CN	H	H	H	C2H4COOH	C2H4COOH	H	H
36	CN	H	H	Cl	C2H5	C2H5	H	H
37	COOH	H	H	H	C2H5	C2H5	OCH3	NHCOCH3
38	CN	H	H	H	C2H5	C2H5	H	OH
39	NO2	H	H	H	CH3	CH3	H	H
40	COOH	H	H	H	phenyl	phenyl	H	H
41	CN	H	H	H	phenyl	phenyl	H	H
42	COOH	H	H	H	4-DEA	4-DEA	H	H
43	COOH	H	H	4-DMA	CH3	CH3	H	H
44	COOC2H5	H	H	H	C2H5	C2H5	H	H
45	COOPH	H	H	H	C8H17	CH3	H	H
46	CN	H	H	H			X = 4-(N-ethylcarbazole)	
47	COOH	H	H	H			X = 2-thiophene	
48	CN	H	H	H			X = ferrocene	
49	CN	H	H	H			X = phtalocyanine	

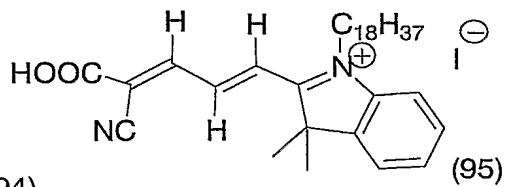
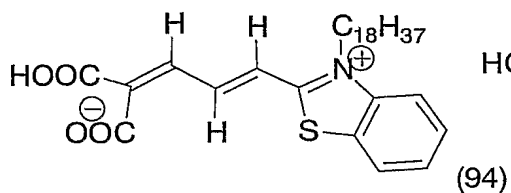
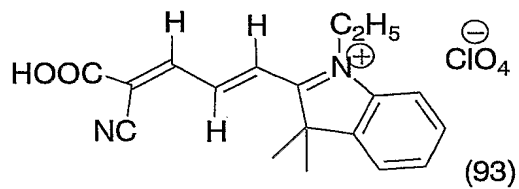
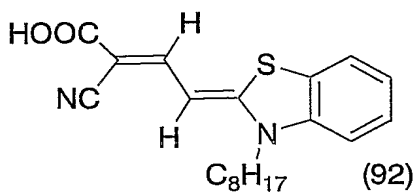
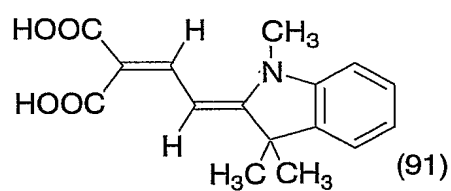
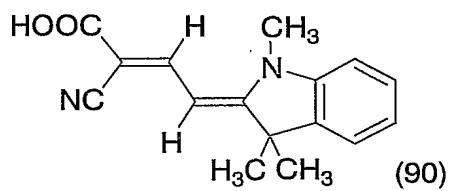
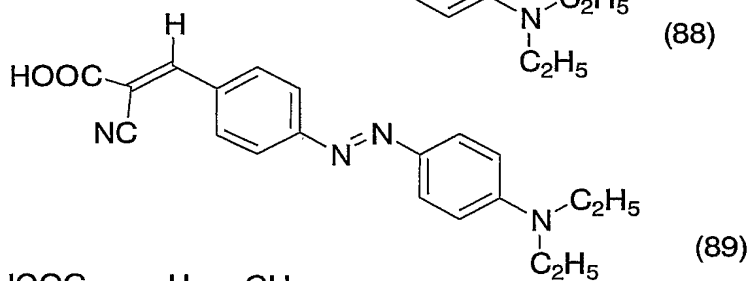
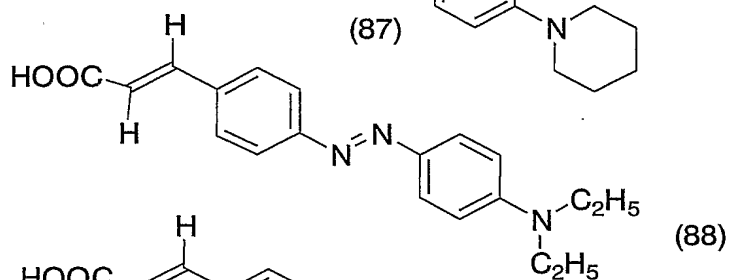
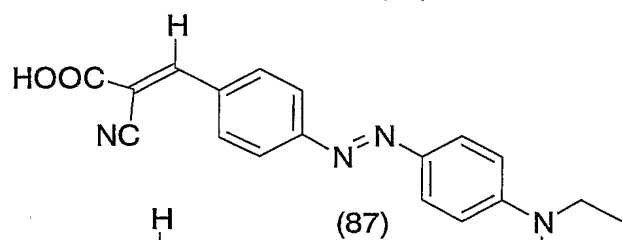
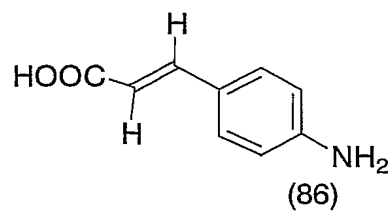
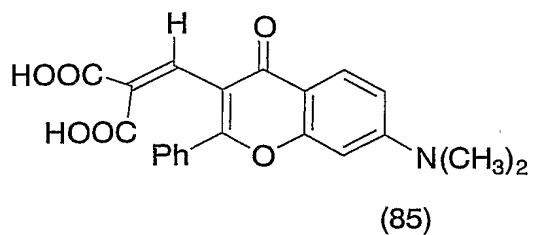
式(1)のn = 1 および2の誘導体である化合物のその他の例を以下にあらわす。

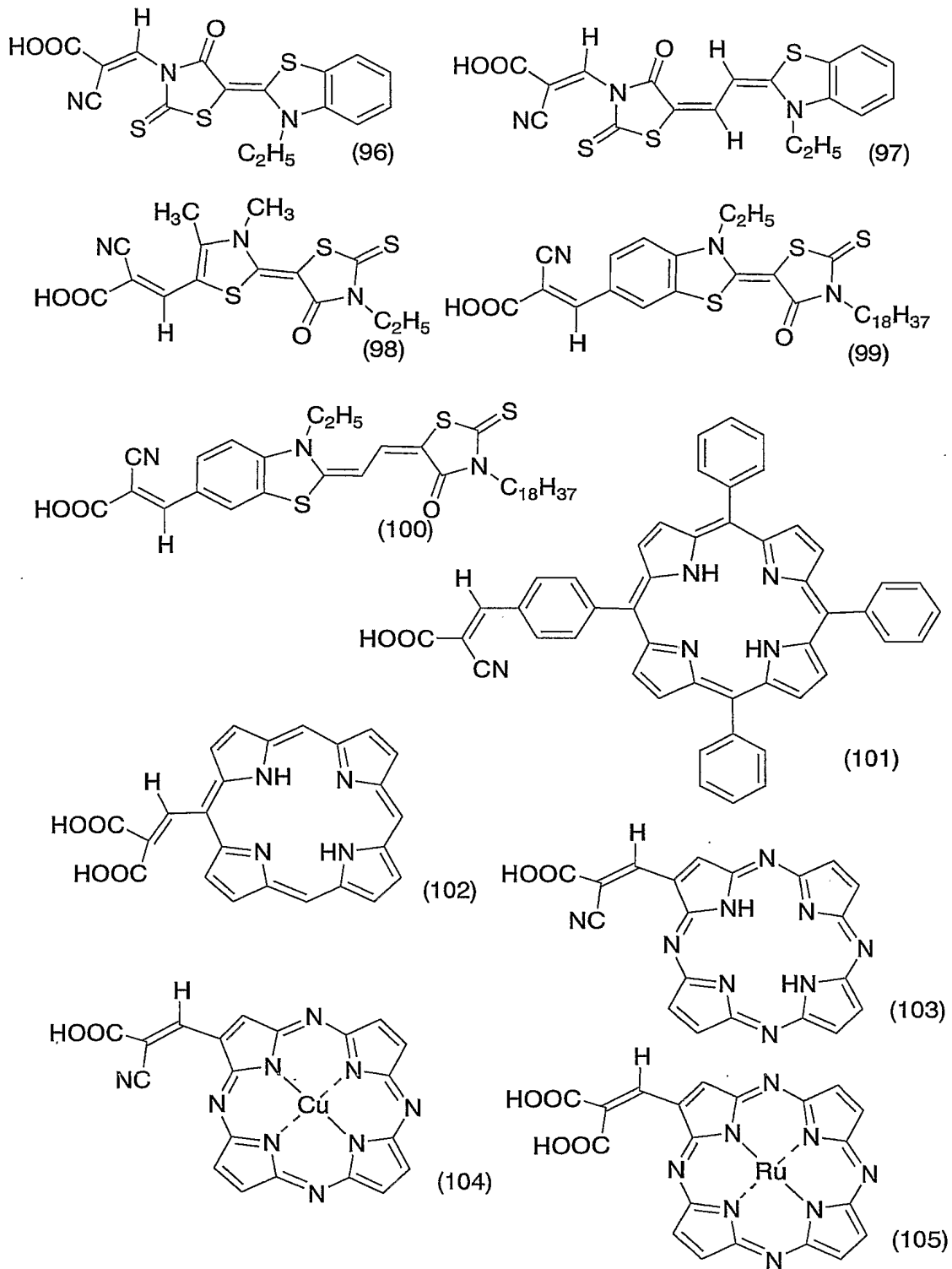




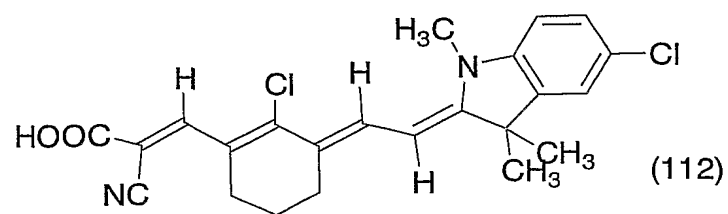
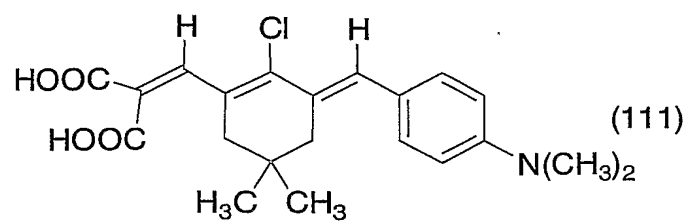
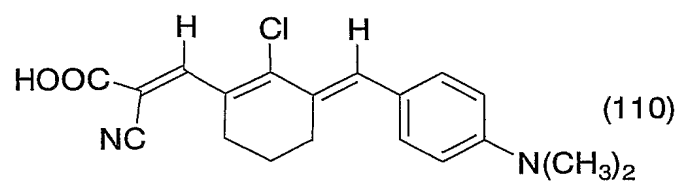
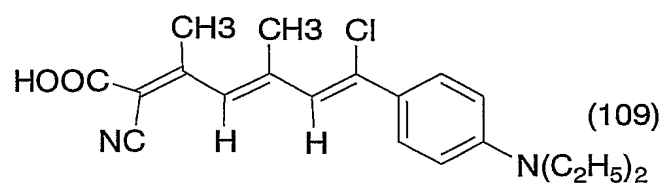
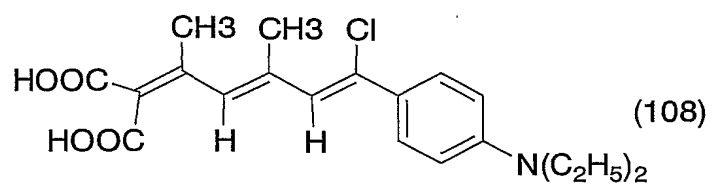
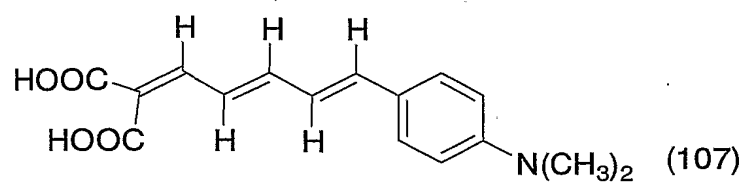
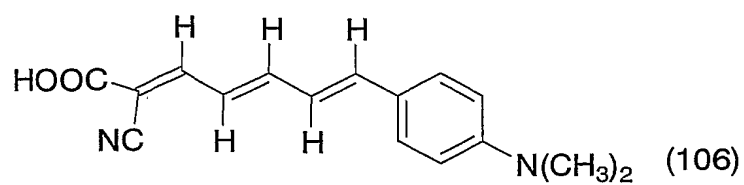


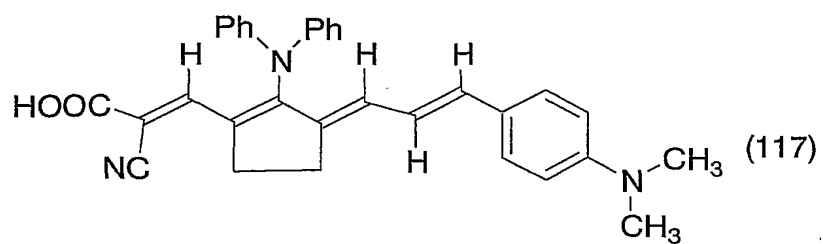
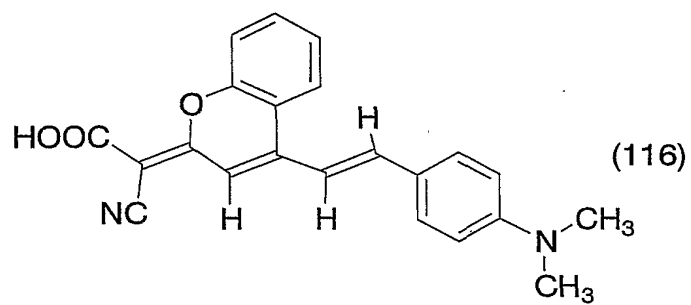
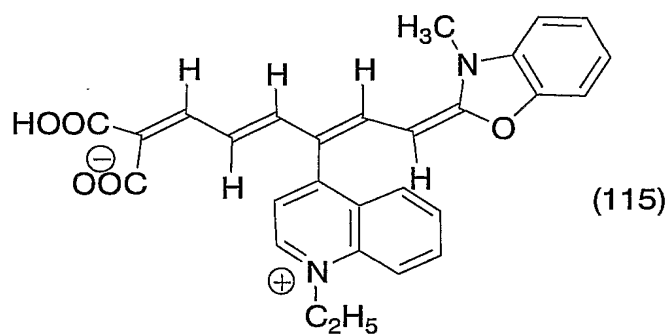
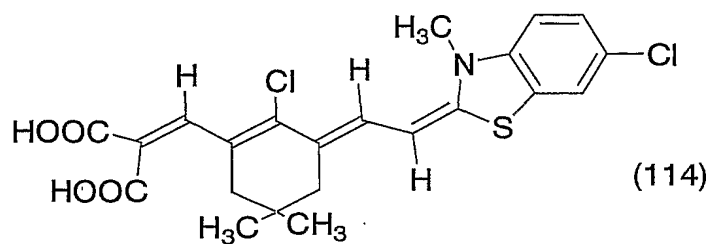
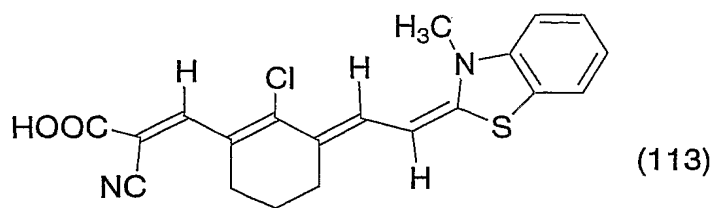


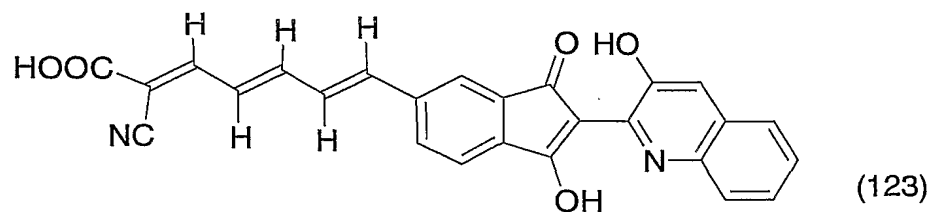
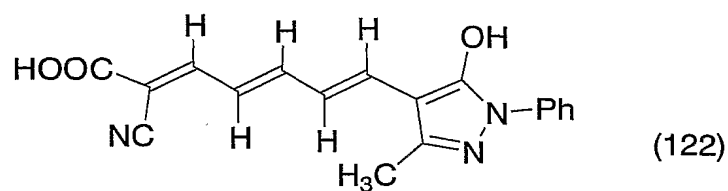
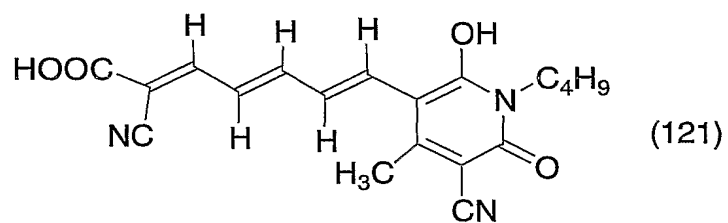
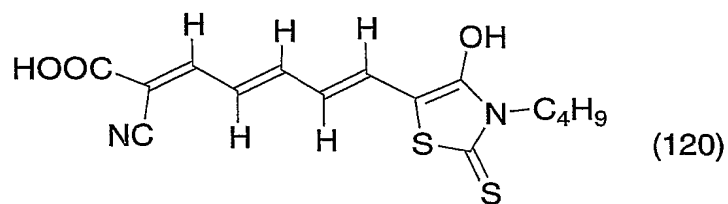
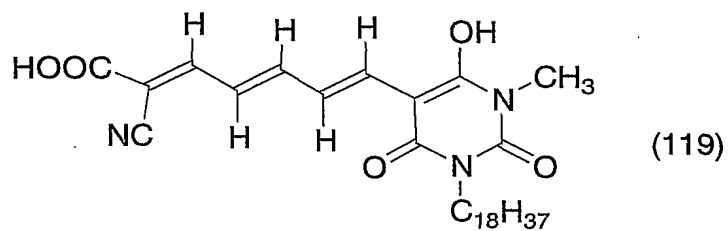
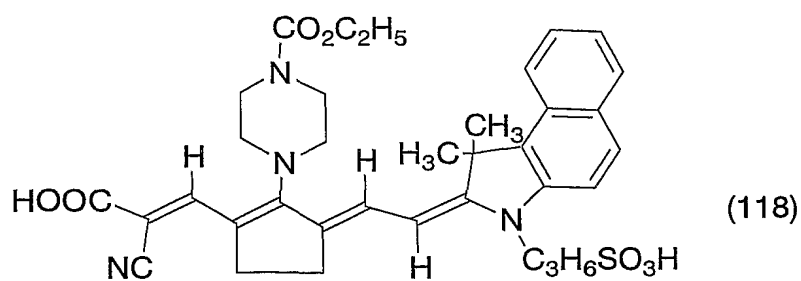




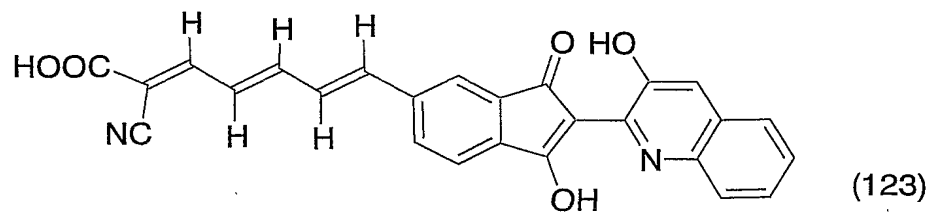
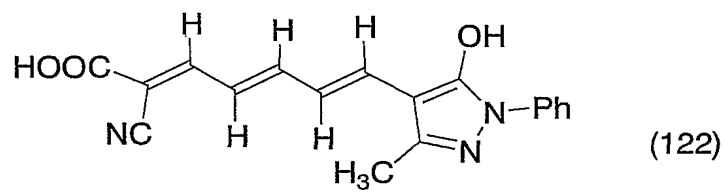
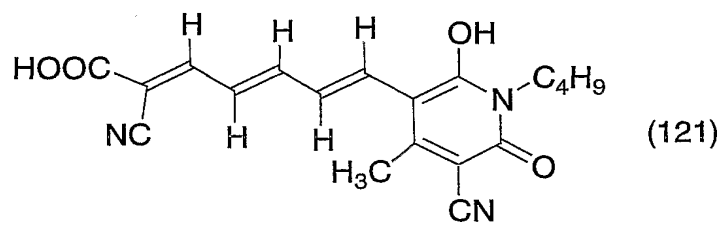
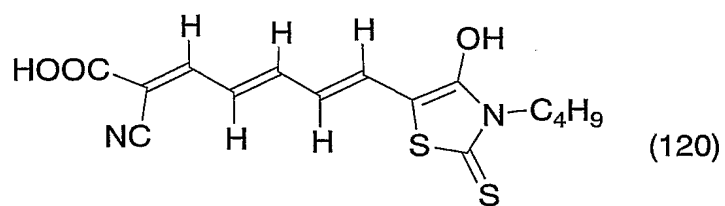
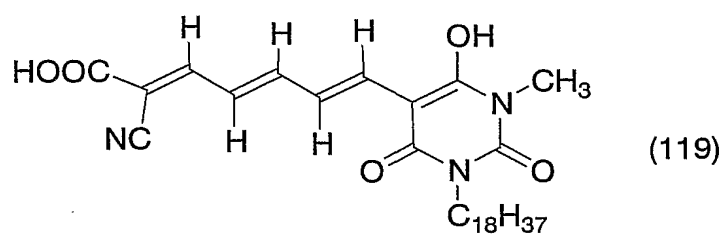
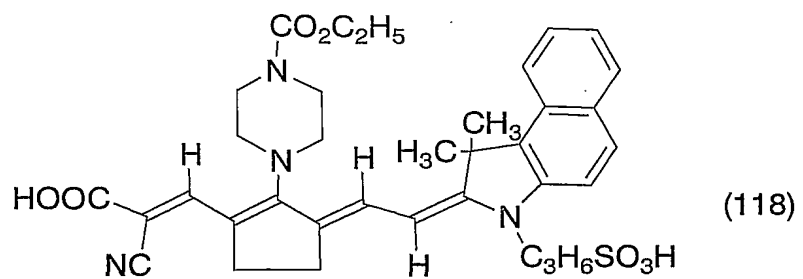
式(1)の $n = 3$ 以上の誘導体である化合物の代表例を以下に示す。

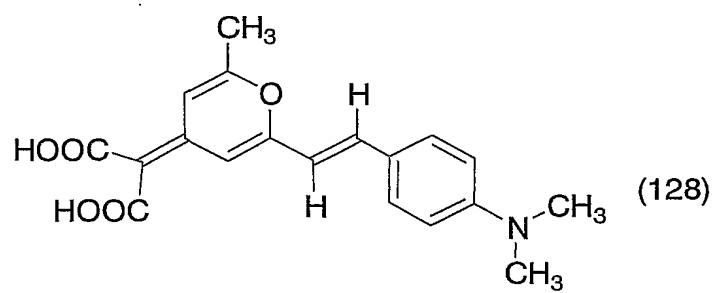
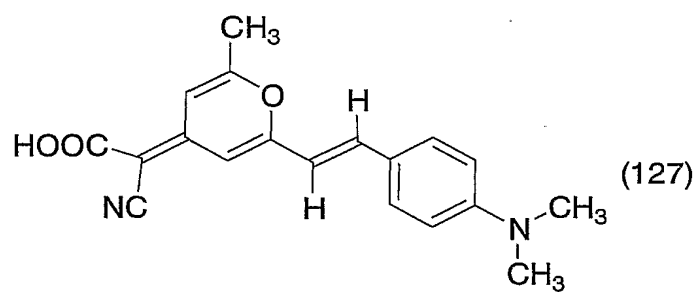
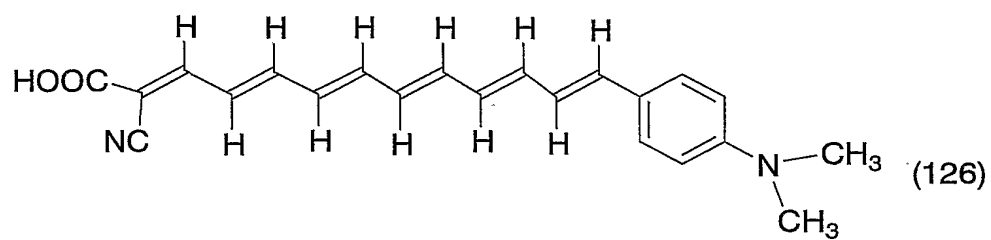
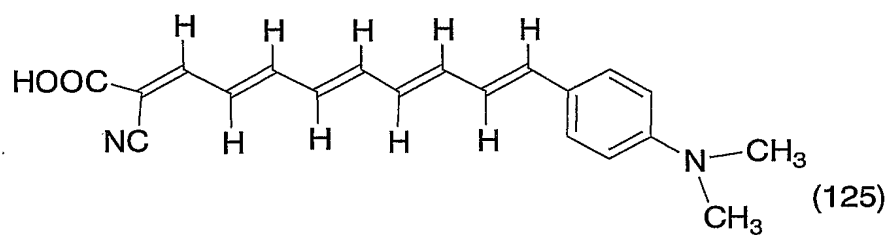
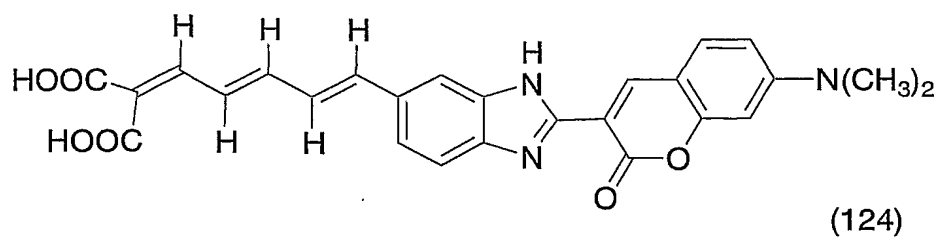


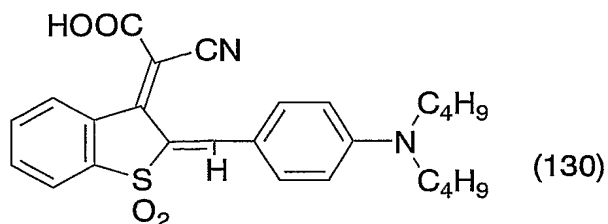
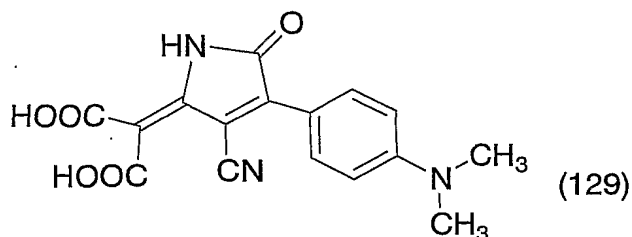












本発明の色素増感光電変換素子は例えば酸化物半導体微粒子を用いて基板上に酸化物半導体の薄膜を製造し、次いでこの薄膜に色素を担持させたものである。

酸化物半導体の微粒子としては金属酸化物が好ましく、その具体例としてはチタン、スズ、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ガリウム、インジウム、イットリウム、ニオブ、タンタル、バナジウムなどの酸化物が挙げられる。これらのうちチタン、スズ、亜鉛、ニオブ、タングステン等の酸化物が好ましく、これらのうち酸化チタンが最も好ましい。これらの酸化物半導体は単一で使用することも出来るが、混合して使用することも出来る。また酸化物半導体の微粒子の粒径は平均粒径として、通常1～500nmで、好ましくは5～100nmである。またこの酸化物半導体の微粒子は大きな粒径のものと小さな粒径のものを混合して使用することも可能である。

酸化物半導体薄膜は酸化物半導体微粒子を蒸着させ直接基板上に薄膜として形成する方法、基板を電極として電氣的に半導体微粒子薄膜を析出させる方法、半導体微粒子のスラリーを基板上に塗布した後、乾燥、硬化もしくは焼成することによって製造することが出来る。酸化物半導体電極の性能上、スラリーを用いる方法等が好ましい。この方法の場合、スラリーは2次凝集している酸化物半導体微粒子を常法により分散媒中に平均1次粒子径が1～200nmになるように

分散させることにより得られる。

スラリーを分散させる分散媒としては半導体微粒子を分散させ得るものであれば何でも良く、水あるいはエタノール等のアルコール、アセトン、アセチルアセトン等のケトンもしくはヘキサン等の炭化水素等の有機溶媒が用いられ、これらは混合して用いても良く、また水を用いることはスラリーの粘度変化を少なくするという点で好ましい。

スラリーを塗布した基板の焼成温度は通常300℃以上、好ましくは400℃以上で、かつ上限はおおむね基材の融点（軟化点）以下であり、通常上限は900℃であり、好ましくは600℃以下である。また焼成時間には特に限定はないがおおむね4時間以内が好ましい。基板上の薄膜の厚みは通常1～200μmで好ましくは5～50μmである。

酸化物半導体薄膜に2次処理を施してもよい。すなわち例えば半導体と同一の金属のアルコキサイド、塩化物、硝化物、硫化物等の溶液に直接、基板ごと薄膜を浸漬させて乾燥もしくは再焼成することにより半導体薄膜の性能を向上させることもできる。金属アルコキサイドとしてはチタンエトキサイド、チタンイソプロポキサイド、チタン $t$ -ブトキサイド、 $n$ -ジブチルージアセチルスズ等が挙げられ、そのアルコール溶液が用いられる。塩化物としては例えば四塩化チタン、四塩化スズ、塩化亜鉛等が挙げられ、その水溶液が用いられる。

次に酸化物半導体薄膜に色素を担持させる方法について説明する。前記の色素を担持させる方法としては、色素を溶解しうる溶媒にて色素を溶解して得た溶液、又は溶解性の低い色素にあっては色素を分散せしめて得た分散液に上記酸化物半導体薄膜の設けられた基板を浸漬する方法が挙げられる。溶液又は分散液中の濃度は色素によって適宜決める。その溶液中に基板上に作成した半導体薄膜を浸す。浸漬時間はおおむね常温から溶媒の沸点までであり、また浸漬時間は1時間から48時間程度である。色素を溶解させるのに使用しうる溶媒の具体例として、例えば、メタノール、エタノール、アセトニトリル、ジメチルスルホキサイド、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。溶液の色素濃度は通常 $1 \times 10^{-6} \text{M} \sim 1 \text{M}$ が良く、好ましくは $1 \times 10^{-6} \text{M} \sim 1 \times 10^{-1} \text{M}$ である。この様にして色素で増感した酸化物半導体微粒子薄膜の光電変換素子が得られる。

担持する色素は 1 種類でも良いし、2 種類以上混合しても良い。混合する場合は本発明のアクリル酸部位を有する色素同士でも良いし、他の色素や金属錯体色素を混合しても良い。特に吸収波長の異なる色素同士を混合することにより、幅広い吸収波長を用いることが出来、変換効率の高い太陽電池が得られる。3 種類以上の色素を混合利用することで更に最適な太陽電池の作成も可能になる。混合利用する金属錯体色素の例としては特に制限は無いが J.Am.Chem.Soc., 115, 6382 (1993) や特開 2 0 0 0 - 2 6 4 8 7 に示されているルテニウム錯体やフタロシアニン、ポルフィリンなどが好ましく、混合利用する有機色素としては無金属のフタロシアニン、ポルフィリンやシアニン、メロシアニン、オキソノール、トリフェニルメタン系などのメチン系色素や、キサントゲン系、アゾ系、アンスラキノン系等の色素が挙げられる。好ましくはルテニウム錯体やメロシアニン等のメチン系色素が挙げられる。混合する色素の比率は特に限定は無く、それぞれの色素により最適化されるが、一般的に等モルずつの混合から、1 つの色素につき 1 0 % モル程度以上使用するのが好ましい。混合色素を混合溶解若しくは分散した溶液を用いて、酸化物半導体微粒子薄膜に色素を吸着させる場合、溶液中の色素合計の濃度は 1 種類のみ担持する場合と同様で良い。

酸化物半導体微粒子の薄膜に色素を担持する際、色素同士の会合を防ぐために包摂化合物の共存下、色素を担持することが効果的である。ここで包摂化合物としてはコール酸等のステロイド系化合物、クラウンエーテル、シクロデキストリン、カリックスアレン、ポリエチレンオキサイドなどが挙げられるが、好ましいものはコール酸、ポリエチレンオキサイド等である。また色素を担持させた後、4-tert-ブチルピリジン等のアミン化合物で半導体電極表面を処理しても良い。処理の方法は例えばアミンのエタノール溶液に色素を担持した半導体微粒子薄膜の設けられた基板を浸す方法等が採られる。

本発明の太陽電池は上記酸化物半導体薄膜に色素を担持させた光電変換素子電極と対極とレドックス電解質または正孔輸送材料から構成される。レドックス電解質は酸化還元対を溶媒中に溶解させた溶液や、ポリマーマトリックスに含浸させたゲル電解質、また熔融塩のような固体電解質であっても良い。正孔輸送材料としてはアミン誘導体やポリアセチレン、ポリアニリン、ポリチオフェンなどの

導電性高分子、ポリフェニレンなどのディスコティック液晶相を用いる物などが挙げられる。用いる対極としては、導電性を持っており、レドックス電解質の還元反応を触媒的に作用するものが好ましい。例えばガラス、もしくは高分子フィルムに白金、カーボン、ロジウム、ルテニウム等を蒸着したり、導電性微粒子を塗り付けたものが用いうる。

本発明の太陽電池に用いるレドックス電解質としてはハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物及びハロゲン分子からなるハロゲン酸化還元系電解質、フェロシアン酸塩－フェリシアン酸塩やフェロセン－フェリシニウムイオンなどの金属錯体等の金属酸化還元系電解質、アルキルチオール－アルキルジスルフィド、ピオロゲン色素、ヒドロキノン－キノン等の芳香族酸化還元系電解質などをあげることができるが、ハロゲン酸化還元系電解質が好ましい。ハロゲン化合物－ハロゲン分子からなるハロゲン酸化還元系電解質におけるハロゲン分子としては、例えばヨウ素分子や臭素分子等があげられ、ヨウ素分子が好ましい。また、ハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物としては、例えばLiI、NaI、KI、CsI、CaI<sub>2</sub>等のハロゲン化金属塩あるいはテトラアルキルアンモニウムヨダイド、イミダゾリウムヨダイド、ピリジニウムヨダイドなどのハロゲンの有機4級アンモニウム塩等があげられるが、ヨウ素イオンを対イオンとする塩類化合物が好ましい。ヨウ素イオンを対イオンとする塩類化合物としては、例えばヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化トリメチルアンモニウム塩等があげられる。

また、レドックス電解質はそれを含む溶液の形で構成されている場合、その溶媒には電気化学的に不活性なものが用いられる。例えばアセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、3-メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート、ジエチルエーテル、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、1,3-ジオキサラン、メチルフォルメート、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メトキシオキサジリジン-2-オン、スルホラン、テト

ラヒドロフラン、水等が挙げられ、これらの中でも、特に、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、3-メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、エチレングリコール、3-メトキシオキサジリジン-2-オン等が好ましい。これらは単独もしくは2種以上組み合わせて用いても良い。ゲル電解質の場合はマトリックスとして、ポリアクリレートやポリメタクリレート樹脂などを使用したものが挙げられる。レドックス電解質の濃度は通常0.01~99重量%で好ましくは0.1~90重量%程度である。

本発明の太陽電池は、基板上の酸化物半導体薄膜に色素を担持した光電変換素子の電極に、それを挟むように対極を配置する。その間にレドックス電解質を含んだ溶液を充填することにより得られる。

#### 実施例

以下に実施例に基づき、本発明を更に具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中、部は特に指定しない限り質量部を、また%は質量%をそれぞれ表す。

#### 合成例1

シアノ酢酸1部とN,N-ジエチルアミノベンズアルデヒド2部をエタノール10部に溶解し、ここにピペラジン無水物0.6部を滴下する。還流で2時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールとヘキサンの混合溶媒（エタノール：ヘキサン＝3：1）で再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物（2）を2.1部得た。

融点：185-187℃（mel-temp 使用）

<sup>1</sup>H-NMR（ $\delta$ （ppm）：d6-DMSO）：1.12（t,CH<sub>3</sub>,6H），3.43（q,CH<sub>2</sub>,4H），6.77（d,arom,2H），7.83（d,arom,2H），7.89（s,=CH-,1H）

質量分析：M-1=243（mw=244）（マイクロマス社TOF MS ESI ネガティブモードにて測定）

吸収極大（メタノール）：406 nm

発光極大（メタノール）：476 nm

## 合成例 2

マロン酸 0.8 部と 4-ジメチルアミノシンナムアルデヒド 1 部をエタノール 10 部に溶解し、ここにピペラジン無水物 0.3 部を滴下する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し、得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールとヘキサンの混合溶媒で再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (34) を 1.0 部得た。

融点：160－165℃ (mel-temp 使用)

<sup>1</sup>H-NMR (δ (ppm):d6-DMSO) : 3.02 (s,CH<sub>3</sub>,6H), 6.74 (d,arom,2H), 7.00 (d,=CH-,1H), 7.40 (d,arom,2H), 7.65 (d,=CH-,1H), 8.11 (dd,=CH-,1H)

質量分析：M-1=260 (mw=261) (マイクロマス社 TOF MS ESI ネガティブモードにて測定)

吸収極大(メタノール)：429 nm

発光極大(メタノール)：562 nm

上記合成例と同様にして、それぞれ目的化合物に対応した原料を使用して、下記の化合物を合成した。表 3 に、化合物番号及びその物性示す。

表 3

合成例	融点(℃)	吸収極大(MeOH)	発光極大(MeOH)	質量分析(分子量)
1	212－214	416 nm	469 nm	M-1=215 (216)
7	230－235	418 nm	540 nm	M-1=339 (340)
28	165－166	381 nm	489 nm	M-1=289 (290)
29	155－160	317 nm	—	M-1=280 (281)
33	165－170	433 nm	565 nm	M-1=241 (242)

## 実施例

実施例 1～21 についてはアクリル酸部位を有する色素を  $3 \times 10^{-4}$  M になるように EtOH に溶解した。実施例 22～25 については色素をそれぞれ 1.5



$\times 10^{-4}$  MになるようにEtOHに溶解した。実施例26については色素をそれぞれ $1 \times 10^{-4}$  MになるようにEtOHに溶解した。実施例27については色素をそれぞれ $7.5 \times 10^{-3}$  MになるようにEtOHに溶解した。この溶液中に多孔質基板（日本アエロジル社チタニウムジオキサイド P-25 を硝酸水溶液中、分散処理し、これを透明導電性ガラス電極上に厚さ $50 \mu\text{m}$ になるように塗布し、 $450^\circ\text{C}$ で30分間焼成した半導体薄膜電極）を室温で3時間から一晩浸漬し色素を担持せしめ、溶剤で洗浄し、乾燥させ、色素増感した半導体薄膜の光電変換素子を得た。また実施例2, 7, 9, 13, 16, 17, 18, 22, 26, 27においては、半導体薄膜電極の酸化チタン薄膜部分に0.2 M四塩化チタン水溶液を滴下し、室温にて24時間静置後、水洗して、再度 $450^\circ\text{C}$ にて30分焼成して得た、四塩化チタン処理半導体薄膜電極を用いて色素を同様に担持した。

さらに実施例4, 10については色素の担持時に包摂化合物としてコール酸を $3 \times 10^{-5}$  Mとなるように加えて先の色素溶液を調製し、半導体薄膜に担持して、コール酸処理色素増感半導体薄膜を得た。これと挟むように表面を白金でスパッタされた導電性ガラスを固定してその空隙に電解質を含む溶液を注入した。電解質を含む溶液は3種類用意した。Aの電解液は3-メトキシプロピオニトリルにヨウ素／ヨウ化リチウム／1, 2-ジメチル-3-n-プロピルイミダゾリウムアイオダイド／t-ブチルピリジンをそれぞれ0.1 M／0.1 M／0.6 M／1 Mになるように溶解したもの、Bの電解液はエチレンカーボネートとアセトニトリルの6対4の溶液にヨウ素／テトラ-n-プロピルアンモニウムアイオダイドを0.02 M／0.5 Mになるように溶解したもの、Cの電解液はプロピレンカーボネートにヨウ素／ヨウ化リチウムを0.05 M／0.55 Mとなるように溶解して調製した。

測定する電池の大きさは実行部分を $0.25 \text{ cm}^2$ とした。光源は500 Wキセノンランプを用いて、AM1.5 フィルターを通して $100 \text{ mW/cm}$ とした。短絡電流、解放電圧、変換効率、形状因子はポテンシオ・ガルバノスタットを用いて測定した。

また比較例は以下のRu錯体色素（131）とメロシアニン色素を用いて実施例1と同様な方法で測定を行なった。

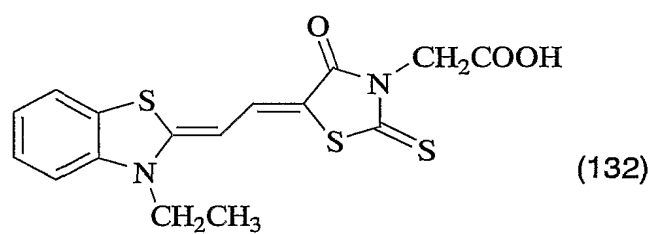
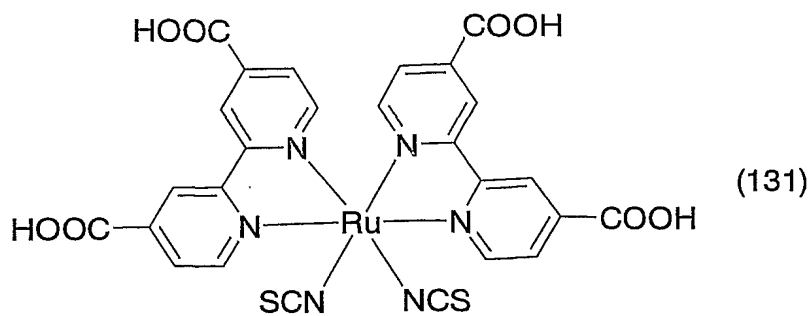


表 4

実施 例番号	化合物	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	解放電圧 (V)	変換効率 (%)	薄膜の TiCl <sub>4</sub> 処理	コール酸 処理	電解液
1	1	5.7	0.56	1.5	未処理	未処理	B
2	2	5.1	0.74	2.2	処理	未処理	B
3	7	5.4	0.63	2.1	未処理	未処理	A
4	7	4.7	0.67	1.8	未処理	処理	B
5	10	4.6	0.65	2.0	未処理	未処理	B
6	12	5.5	0.67	2.3	未処理	未処理	B
7	13	5.0	0.74	2.3	処理	未処理	B
8	28	4.5	0.65	1.8	未処理	未処理	B
9	28	4.3	0.74	2.0	処理	未処理	B
10	29	0.4	0.46	0.1	未処理	処理	A
11	33	7.1	0.62	2.3	未処理	未処理	C
12	34	7.3	0.59	2.1	未処理	未処理	C
13	40	6.9	0.58	2.5	処理	未処理	B

14	41	5.7	0.57	2.1	未処理	未処理	B
15	50	5.0	0.53	1.7	未処理	未処理	B
16	86	2.3	0.66	1.0	処理	未処理	B
17	88	2.8	0.50	0.9	処理	未処理	B
18	90	3.2	0.67	1.4	処理	未処理	B
19	106	6.3	0.56	2.0	未処理	未処理	B
20	107	4.9	0.58	1.9	未処理	未処理	A
21	10	4.6	0.65	2.0	未処理	未処理	B
22	2+131	12.3	0.70	5.4	処理	未処理	B
23	2+41	9.6	0.61	2.4	未処理	未処理	B
24	33+41	9.3	0.55	2.6	未処理	未処理	B
25	40+132	9.2	0.64	3.8	未処理	未処理	B
26	7+41+132	10.5	0.66	4.1	処理	未処理	B
27	2+7+41+132	10.1	0.67	4.2	処理	未処理	B

## 比較例

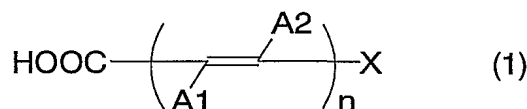
1	131	11.0	0.71	4.5	未処理	未処理	B
2	132	6.3	0.56	2.4	未処理	未処理	B

## 産業上の利用可能性

本発明の色素増感光電変換素子において、アクリル酸部位を有する色素を用いることにより、変換効率の高い太陽電池を提供することが出来た。

## 請 求 の 範 囲

1. アクリル酸部位を有する色素によって増感された酸化物半導体微粒子を用いることを特徴とする光電変換素子。
2. アクリル酸部位を有する下記式（1）で表される色素によって増感された酸化物半導体微粒子を用いることを特徴とする光電変換素子。



（式中、A 1 および A 2 はそれぞれ独立にカルボキシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、置換されていてもよい環式炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシル基、水素原子、ハロゲン原子又は置換されていてもよいアルキル基をあらわす。Xは置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基、置換基を有してもよい複素環残基、置換基を有してもよい有機金属錯体残基または置換基を有してもよいアミノ基をあらわす。nは1～6の整数を示す。また、nが2以上で、A 1 および A 2 が複数存在する場合、それぞれのA 1 およびそれぞれのA 2 は互いに独立に同じ又は異なってもよい前記の基を示す。また、A 1 若しくはA 1 が複数存在する場合にはそれぞれのA 1、A 2 若しくはA 2 が複数存在する場合にはそれぞれのA 2 及びXの中の2者は結合して置換基を有してもよい環を形成してもよい。）

3. 式（1）において、nが1～3である請求の範囲第2項の光電変換素子。
4. 式（1）において、A 1 及びA 2 のうち少なくとも1つ又はA 1 及びA 2 がそれぞれ複数存在する時は、それらのうち少なくとも1つがシアノ基またはカルボキシル基であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の光電変換素子。
5. 式（1）において、アクリル部位のカルボキシル基と同じ炭素原子に結合するA 1 がシアノ基またはカルボキシル基であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の光電変換素子。
6. 式（1）のXにおける芳香族炭化水素残基が、置換アミノ基を有する芳香族炭化水素残基である請求の範囲第2項～第5項のいずれか一項に記載の光電変換素子。

7. 複素環残基が、異項原子を1～3個含む5～6員環である、置換基を有してもよい複素環残基又は異項原子を1～3個含む5～6員環である複素環を含む炭素数8～15の縮合環からなる複素環残基である請求の範囲第2項～第5項のいずれか一項に記載の光電変換素子。

8. 式(1)のXにおける芳香族炭化水素残基が炭素数6～16の芳香環を有する芳香族炭化水素残基である請求の範囲第6項に記載の光電変換素子。

9. 式(1)のXにおける芳香族炭化水素残基が、モノ又はジ(C1～C4)アルキル置換アミノ基を有するフェニル基(該フェニル基は更にハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基及び炭素数1～4のアルコキシ基からなる群から選ばれる1～2個の置換基で置換されていてもよい)である請求の範囲第8項に記載の光電変換素子。

10. アクリル酸部位を有する色素を少なくとも1つ含み、かつ2種以上の増感色素の併用により増感された酸化物半導体微粒子を用いることを特徴とする請求の範囲第1乃至9項のいずれか一項に記載された光電変換素子。

11. 3種以上の増感色素の併用により増感された酸化物半導体微粒子を用いることを特徴とする請求の範囲第9項に記載された光電変換素子。

12. 酸化物半導体微粒子が二酸化チタンを必須成分として含有する請求の範囲第1乃至11のいずれか一項に記載の光電変換素子。

13. 酸化物半導体微粒子に包摂化合物の存在下、色素を担持させた請求の範囲第1乃至請求の範囲第12のいずれか一項に記載の光電変換素子。

14. 請求の範囲第1乃至13記載のいずれか一項に記載の光電変換素子を用いることを特徴とする太陽電池。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01L31/042, H01M14/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L31, H01M14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-238905 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 31 August, 1999 (31.08.99) (Family: none)	1-14
A	JP 9-124964 A (TH Goldschmidt AG), 13 May, 1997 (13.05.97) (Family: none)	1-14
A	JP 11-214730 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 August, 1999 (06.08.99), & EP 911841 A & EP 1091373	1-14
A	JP 2000-12882 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 January, 2000 (14.01.00) (Family: none)	1-14
A	WO 91/16719 A (Graetzel), 31 October, 1991 (31.10.91), & GB 9008512 A & EP 525070 A & JP 5-504023 A & US 5350644 A	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
07 September, 2001 (07.09.01)

Date of mailing of the international search report  
18 September, 2001 (18.09.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L31/042, H01M14/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L31, H01M14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940年-1996年

日本国公開実用新案公報 1971年-2001年

日本国登録実用新案公報 1994年-2001年

日本国実用新案登録公報 1996年-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-238905 A (富士写真フィルム株式会社) 31. 8月. 1999 (31. 08. 99) (ファミリーなし)	1-14
A	JP 9-124964 A (デー ハー ゴルトシュミット アクチエンゲゼルシャフト) 13. 5月. 1997 (13. 05. 97) (ファミリーなし)	1-14
A	JP 11-214730 A (富士写真フィルム株式会社) 6. 8月. 1999 (06. 08. 99) & EP 911841 A & EP1091373	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 09. 01

国際調査報告の発送日

18.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

浜田 聖司



2K

9207

電話番号 03-3581-1101 内線 3254

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-12882 A (富士写真フィルム株式会社) 14. 1月. 2000 (14. 01. 00) (ファミリーなし)	1-14
A	WO 91/16719 A (Graetzel) 31. 10月. 1991 (31. 10. 91) & GB 9008512 A & EP 525070 A & JP 5-504023 A & US 5350644 A	1-14